

534,411

(12)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局(43) 国際公開日
2004 年 5 月 27 日 (27.05.2004)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2004/043666 A1(51) 国際特許分類⁷: B29C 41/12, 41/24, 41/38, C08J 9/28

(21) 国際出願番号: PCT/JP2003/010426

(22) 国際出願日: 2003 年 8 月 19 日 (19.08.2003)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願 2002-328586
2002 年 11 月 12 日 (12.11.2002) JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): ダイセル化学工業株式会社 (DAICEL CHEMICAL INDUSTRIES, LTD.) [JP/JP]; 〒590-8501 大阪府堺市鉄砲町 1 番地 Osaka (JP).

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 露本 美智男

(TSUYUMOTO, Michio) [JP/JP]; 〒671-1283 兵庫県姫路市網干区新在家 1 2 3 9 ダイセル化学工業株式会社総合研究所内 Hyogo (JP). 大和 洋 (YAMATO, Yo) [JP/JP]; 〒671-1283 兵庫県姫路市網干区新在家 1 2 3 9 ダイセル化学工業株式会社総合研究所内 Hyogo (JP).

(74) 代理人: 後藤 幸久 (GOTO, Yukihisa); 〒530-0044 大阪府大阪市北区東天満 2 丁目 7 番 1 6 号 マスダビル 2 0 2 Osaka (JP).

(81) 指定国 (国内): CN, KR, US.

(84) 指定国 (広域): ヨーロッパ特許 (DE, FR, GB).

添付公開書類:
— 国際調査報告書

2 文字コード及び他の略語については、定期発行される各 PCT ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: PROCESS FOR PRODUCING POROUS FILM AND POROUS FILM

(54) 発明の名称: 多孔性フィルムの製造方法、及び多孔性フィルム

(57) Abstract: A process for producing a porous film, comprising casting a polymer solution over a substrate so as to form a film and converting the film to a porous film according to the phase conversion technique, wherein the polymer and the substrate are selected so that the difference (Sa-Sb) between surface tension of polymer constituting the porous film, Sa [mN/m], and surface tension of the substrate, Sb [mN/m], is -10 or greater. In this process, there can be obtained a porous film exhibiting a high open pore ratio at the film surfaces and having uniform micropores from the surfaces through the internal part of the film. The obtained porous film is one having a multiplicity of mutually communicating micropores characterized in that the porous film has a thickness of 5 to 200 μ m and with respect to both major surfaces of the porous film, exhibits a surface average pore diameter of 0.01 to 10 μ m, a ratio (A/B) of surface average pore diameter (A) to internal part average pore diameter (B) of 0.3 to 3 and a ratio (C/D) of surface average open pore ratio (C) to internal part average open pore ratio (D) of 0.7 to 1.5.(57) 要約: 本発明の多孔性フィルムの製造方法は、高分子溶液を基板上へフィルム状に流延し、相転換法により多孔性フィルムを製造する方法であって、該多孔性フィルムを構成する高分子の表面張力 S_a [mN/m] と基板の表面張力 S_b [mN/m] との差 ($S_a - S_b$) が -10 以上となる高分子及び基板を用いる。この方法によれば、フィルム表面の開孔率が高く、且つフィルムの表面から内部にかけて均質な微小孔を有する多孔性フィルムを得ることができる。本発明の多孔性フィルムは、連通性を有する微小孔が多数存在する多孔性フィルムであって、該フィルムの厚みが 5 ~ 200 μ m であり、フィルムの両表面について、表面の平均孔径が 0.01 ~ 10 μ m、表面の平均孔径 A と内部の平均孔径 B との比率 A/B が 0.3 ~ 3、且つ表面の平均開孔率 C と内部の平均開孔率 D との比率 C/D が 0.7 ~ 1.5 であることを特徴とする。

WO 2004/043666 A1

明 細 書

多孔性フィルムの製造方法、及び多孔性フィルム

5 技術分野

本発明は、表面に実質的にスキン層（緻密層）を有さず、連続微小孔が多数形成された多孔性フィルムに関する。この多孔性フィルムは、精密濾過、分離濃縮等の膜分離技術や、その空孔特性をそのまま利用したり、または空孔を機能性材料で充填することにより、電池用セパレーター、電解コンデンサー、回路用基板等、広範囲な基板材料としての利用が可能である。

背景技術

従来、多孔性フィルムを構成する素材として、アミドイミド系ポリマーやイミド系ポリマー、スルホン系ポリマー、フッ素系ポリマー、オレフィン系ポリマーなどの高分子化合物が知られている。このような素材からなる多孔性フィルムを製造する方法として、例えば、上記高分子化合物を含む混合液をフィルム状に流延した後に凝固液に導く方法（相転換法）が知られている。しかし、上記高分子化合物を素材として前記方法により製造したフィルム表面にはスキン層（緻密層）が存在し、実質的な開孔部が存在しなかったり、また存在してもその開孔率が低かった。例えば、イミド系ポリマーを素材とした多孔性フィルムとして、ポリイミドからなる多孔膜やその製造方法が開示されているが（例えば、特開 2001-67643 号公報、特開 2001-145826 号公報、特開 2000-319442 号公報参照。）、これらは表面に孔を開けるために溶媒置換速度調整材を介して製造することが必要なために、その製造工程が複雑である上、十分な開孔率と透過性を有するものではないという不具合があった。

発明の開示

本発明の目的は、フィルム表面の開孔率が高く、且つフィルムの表面から内部にかけて均質な微小孔を有する多孔性フィルムを提供することにある。

- 5 本発明の他の目的は、上記多孔性フィルムを簡便に製造できる方法を提供することにある。

本発明者らは、上記目的を達成するため鋭意検討した結果、高分子の表面張力と基板の表面張力との差が特定値以上である高分子及び基板を用いて、該高分子を含む混合溶液を該基板上へフィルム状に流延し相転換させることにより、
10 基板に接触していた側のフィルム表面にも高い開孔率で均質な微小孔を有する多孔性フィルムが得られることを見だし、本発明を完成した。

すなわち、本発明は、高分子溶液を基板上へフィルム状に流延し、相転換法により多孔性フィルムを製造する方法であって、該多孔性フィルムを構成する高分子の表面張力 S_a [mN/m ($= \text{dyn/cm}$)] と基板の表面張力 S_b
15 [mN/m ($= \text{dyn/cm}$)] との差 ($S_a - S_b$) が -10 以上となる高分子及び基板を用いる多孔性フィルムの製造方法を提供する。

本発明の方法は、例えば、多孔性フィルムを構成する素材となる高分子成分 $8 \sim 25$ 重量%、水溶性ポリマー $10 \sim 50$ 重量%、水 $0 \sim 10$ 重量%、水溶性極性溶媒 $30 \sim 82$ 重量%からなる混合溶液を高分子溶液として基板上へフ
20 イルム状に流延したのち凝固液に導き、相転換させて多孔性フィルムを得る方法であつてもよく、また、フィルム状に流延する際に、該フィルムを相対湿度 $70 \sim 100\%$ 、温度 $15 \sim 90^\circ\text{C}$ からなる雰囲気下に $0.2 \sim 15$ 分間保持した後、高分子成分の非溶剤からなる凝固液に導く工程を含んでいてもよい。

また、本発明は、連通性を有する微小孔が多数存在する多孔性フィルムであ
25 っつて、該フィルムの厚みが $5 \sim 200 \mu\text{m}$ であり、フィルムの両表面について、表面の平均孔径が $0.01 \sim 10 \mu\text{m}$ 、表面の平均孔径 A と内部の平均孔径

Bとの比率 A/B が $0.3 \sim 3$ 、且つ表面の平均開孔率 C と内部の平均開孔率 D との比率 C/D が $0.7 \sim 1.5$ であることを特徴とする多孔性フィルムを提供する。

さらに、本発明は、連通性を有する微小孔が多数存在する多孔性フィルムであつて、該フィルムの厚みが $5 \sim 200 \mu m$ 、フィルムの両面の平均孔径 A^1 、 A^2 が何れも $0.01 \sim 10 \mu m$ 、フィルムの両面の平均開孔率 C^1 、 C^2 が何れも 48% 以上であり、且つ一方の表面の平均孔径 A^1 と他方の表面の平均孔径 A^2 との比率 A^1/A^2 が $0.3 \sim 3$ 、一方の表面の平均開孔率 C^1 と他方の表面の平均開孔率 C^2 との比率 C^1/C^2 が $0.7 \sim 1.5$ であることを特徴とする多孔性フィルムを提供する。

本発明の製造方法によれば、高分子成分を含む混合溶液が基板上で良好な相分離構造をとるため、基板側表面の開孔率が向上し、均質な微小孔が形成された多孔性フィルムを簡便に得ることができる。このため、本発明の多孔性フィルムは、精密濾過、分離濃縮等の膜分離技術に利用できるほか、その空孔を機能性材料で充填することにより、電池用セパレータ、電解コンデンサー、回路用基板等、広範囲な基板材料としての利用が可能である。

発明を実施するための最良の形態

本発明の製造方法では、多孔性フィルムを構成する素材となる高分子成分を含む高分子溶液を基板上へフィルム状に流延し、相転換法により多孔性フィルムを製造する。

高分子成分としては、例えば、アミドイミド系ポリマー、イミド系ポリマー、アミド系ポリマー、スルホン系ポリマー、セルロース系ポリマー、アクリル系ポリマー、フッ素系ポリマー、オレフィン系ポリマーなどのポリマーが挙げられるがこれらに限定されるものではない。好ましくは、水溶性の極性溶媒に溶解性を有し相転換法によりフィルムを形成しうるものが用いられる。具体的

には、アミドイミド系ポリマー、イミド系ポリマー、ポリエーテルスルホン、ポリスルホン、アクリル系ポリマー、セルロースアセテート等が好適である。これらの高分子成分は単独又は2種以上組み合わせて用いることも可能である。

- 5 基板としては、例えば、ガラス板；ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリメチルペンテン等のポリオレフィン系樹脂、ナイロン、ポリエチレンテレフタレート（PET）等のポリエステル、ポリカーボネート、スチレン系樹脂、PTFE（ポリテトラフルオロエチレン）、PVDF（ポリフッ化ビニリデン）等のフッ素系樹脂、塩化ビニル樹脂、その他の樹脂からなるプラスチックシート
- 10 ；ステンレス板、アルミニウム板等の金属板などが挙げられる。なお、表面素材と内部素材とを違うもので組み合わせた複合板でもよい。

本発明の主な特徴は、多孔性フィルムを構成する高分子の表面張力 S_a [mN/m ($=\text{dyn/cm}$)] と基板の表面張力 S_b [mN/m ($=\text{dyn/cm}$)] の差 ($S_a - S_b$) が -10 以上となる高分子と基板とを用いて多孔性フィルムを製造する点にある。なお、基板が、表面素材と内部素材が異なった複合板である場合は、前記高分子との接触面を形成する素材の表面張力が上記関係を満たしていればよい。前記 ($S_a - S_b$) が -10 未満の場合には、高分子と基板の界面に高分子が凝集して緻密相が形成されるため、表面開孔率が低く実用に耐えないフィルムとなる。

15

- 20 上記条件を満たす高分子と基板を用いることにより、流延時には該高分子を含む混合溶液が該基板上で海一島構造を有する相分離を生じ、これがフィルムの微小孔の発生源となる。このため、特に、フィルムの基板と接触している側の表面（「フィルムの基板側表面」と称する場合がある）の開孔率が高い多孔性フィルムを得ることができる。特に、前記 ($S_a - S_b$) が0を超える場合には、相転換法により凝集した高分子が基板の表面を濡らすことができずはじかれるため、より効果的に開孔することができる点で好ましく、より好ましく
- 25

は3以上、さらに好ましくは7以上であり、13以上が最も好適である。(S a - S b) の値の上限は特に制限されず、例えば100程度であってもよい。

本発明において、流延に付す高分子溶液としては、例えば、多孔性フィルムを構成する素材となる高分子成分8～25重量%、水溶性ポリマー10～50重量%、水0～10重量%、水溶性極性溶媒30～82重量%からなる混合溶液などが好ましい。この際に、高分子成分の濃度が低すぎるとフィルムの強度が弱くなり、また高すぎると空孔率が小さくなる。水溶性ポリマーは、フィルム内部を均質なスポンジ状の多孔構造にするために添加するが、この際に濃度が低すぎるとフィルム内部に10 μ mを超えるような巨大ボイドが発生し均質性が低下する。また水溶性ポリマーの濃度が高すぎると溶解性が悪くなる他、
10 重量%を超える場合には、フィルム強度が弱くなるなどの不具合が生じやすい。

水溶性極性溶媒としては、例えば、ジメチルスルホキシド、N, N-ジメチルホルムアミド、N, N-ジメチルアセトアミド(DMAc)、N-メチル-
15 2-ピロリドン(NMP)、2-ピロリドン及びこれらの混合物などが挙げられ、前記高分子成分として使用するポリマーの化学骨格に応じて溶解性を有するもの(高分子成分の良溶媒)を使用することができる。これらの溶媒は単独又は2種以上組み合わせて用いることもできる。

また、膜構造をスポンジ状に多孔化するためには、水溶性ポリマーや水を加えて、流延時の相分離構造を制御することが効果がある。水溶性ポリマーとしては、例えば、ポリエチレングリコール、ポリビニルピロリドン、ポリエチレンオキサイド、ポリビニルアルコール、ポリアクリル酸、多糖類等やその誘導体などが挙げられる。これらの水溶性ポリマーは単独で又は2種以上を組み合わせて使用できる。これらの中でも、フィルムに存在する微小孔の連通性の点
20 から、ポリビニルピロリドンが特に好ましい。多孔化のためには、水溶性ポリマーの分子量は1000以上が良く、好ましくは5000以上、特に好ましく

は1万以上（例えば、1万～20万程度）である。水の添加量はボイド径の調整に用いることができ、添加量を増やすことで径を大きくすることが可能となる。

上記のような組成を有する混合溶液を高分子溶液として用い、これを基板上
5 へフィルム状に流延したのち凝固液に導き、相転換させることにより微小孔を均質に形成することができる。

本発明においては、高分子溶液をフィルム状に流延する際に、該フィルムを
相対湿度70～100%、温度15～90℃からなる雰囲気下に0.2～15
分間保持した後、高分子成分の非溶剤からなる凝固液に導くのが望ましい。よ
10 り好ましい条件としては、相対湿度90～100%、温度30～80℃、特に好ましい条件は、相対湿度約100%（例えば、95～100%）、温度40～70℃である。空気中の水分量がこれよりも少ない場合は、フィルムの開孔率が充分でなくなる不具合がある。

流延後のフィルムを上記条件におくことにより、特に、該フィルムの基板側
15 表面の反対の表面（「フィルムの空気側表面」と称する場合がある）の開孔率を向上させることができる。開孔率が向上する理由としては、加湿下に置くことにより水分がフィルム表面から内部へと侵入し、混合溶液の相分離を効率的に促進するためと考えられる。

相転換法に用いる凝固液としては、高分子成分を凝固させる溶剤であればよ
20 く、高分子成分として使用するポリマーの種類によって適宜選択されるが、例えば、水；メタノール、エタノール等の1価アルコール、グリセリン等の多価アルコールなどのアルコール；ポリエチレングリコール等の水溶性高分子；これらの混合物などが使用できる。

本発明の製造方法によれば、開孔率が高く、しかも均質な微小孔が形成され
25 た多孔質フィルムを得ることができる。以下に、本発明の製造方法により得られる多孔性フィルムについて説明する。

多孔性フィルムの厚みは、例えば5～200 μm 、好ましくは10～100 μm 、さらに好ましくは20～80 μm である。厚みが薄くなりすぎるとフィルムの機械強度が充分でなくなり、一方厚すぎる場合には孔径分布を均一に制御することが困難となる。

- 5 多孔性フィルムに存在する微小孔の平均孔径（＝フィルム表面の平均孔径）は、その用途により好適なサイズが異なるが、通常0.01～10 μm であり、好ましくは0.05～5 μm である。サイズが小さすぎる場合には透過性能が劣り、大きすぎる場合は分離濃縮の効率が落ちるなどの不具合がある。また
- 10 多孔部に機能性材料を充填する場合にはサブミクロン～ミクロン単位の分解能で充填できることが好ましいことから、上述の平均孔径が好ましく、小さすぎると機能性材料を充填できないなどの不具合が生じたり、一方、大きすぎるとサブミクロン～ミクロン単位の制御が困難となる。また、フィルム表面の最大孔径は15 μm 以下が好ましい。

- 多孔性フィルムの内部の平均開孔率（空孔率）は、例えば30～80%であり、好ましくは40～80%、さらに好ましくは45～80%である。空孔率が低すぎると、透過性能が十分でなかったり、機能性材料を充填しても機能が発揮できないことがある。一方、空孔率が高すぎると、機能的強度に劣る可能性がある。また、フィルムの表面の平均開孔率（表面開孔率）は、例えば48%以上（例えば48～80%）であり、好ましくは60～80%程度である。
- 15 表面開孔率が低すぎると透過性能が十分でなかったり、機能性材料を充填してもその機能が十分に発揮できないことがある。一方、表面開孔率が高すぎると機械的強度が低下しやすくなる。

- また、フィルムに存在する微小孔の連通性は、例えば透気度を表すガーレー値、及び純水透過速度などを指標とすることができる。多孔性フィルムのガーレー値は、例えば0.2～29秒/100cc、好ましくは1～25秒/100cc、特に好ましくは1～18秒/100ccである。これよりも数値が大
- 25

きいと、実用上の透過性能が十分でなかったり、機能性材料を十分に充填できないためにその機能が発揮できないことがある。一方、数値がこれよりも小さいと、機械的強度に劣る可能性がある。また、純水透過速度は、例えば $1.3 \times 10^{-9} \sim 1.1 \times 10^{-7} \text{ m} \cdot \text{sec}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-1}$ [= 8 ~ 700 リットル / $(\text{m}^2 \cdot \text{min} \cdot \text{atm})$]、好ましくは $3.3 \times 10^{-9} \sim 1.1 \times 10^{-7} \text{ m} \cdot \text{sec}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-1}$ [= 20 ~ 700 リットル / $(\text{m}^2 \cdot \text{min} \cdot \text{atm})$] であり、さらに好ましくは $4.9 \times 10^{-9} \sim 8.2 \times 10^{-8} \text{ m} \cdot \text{sec}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-1}$ [= 30 ~ 500 リットル / $(\text{m}^2 \cdot \text{min} \cdot \text{atm})$] である。これよりも純水透過速度が低いと、実用上の透過性能が充分でなかったり、機能性材料を十分に充填できないためにその機能が発揮できないことがある。一方、数値がこれよりも大きいと、機械的強度に劣る可能性がある。

好ましい多孔性フィルムは、連通性を有する微小孔が多数存在する多孔性フィルムであって、該フィルムの厚みが $5 \sim 200 \mu\text{m}$ であり、フィルムの両表面について、表面の平均孔径が $0.01 \sim 10 \mu\text{m}$ 、表面の平均孔径 A と内部の平均孔径 B との比率 A/B が $0.3 \sim 3$ 、且つ表面の平均開孔率 C と内部の平均開孔率 D との比率 C/D が $0.7 \sim 1.5$ であることを特徴とする多孔性フィルムである。

表面の平均孔径 A と内部の平均孔径 B との比率 A/B 、及び表面の平均開孔率 C と内部の平均開孔率 D との比率 C/D は、好ましくは A/B が $0.5 \sim 2$ であって C/D が $0.75 \sim 1.4$ 、より好ましくは A/B が $0.6 \sim 1.5$ であって C/D が $0.8 \sim 1.3$ である。これらの比率が小さすぎる場合は、透過性能が劣ったり、機能性材料を十分に充填できない場合がある。また、大きすぎる場合には、分離特性に劣ったり、機能性材料の充填が不均一になるなどの不都合が発生する可能性がある。

好ましい多孔性フィルムの他の態様は、連通性を有する微小孔が多数存在する多孔性フィルムであって、該フィルムの厚みが $5 \sim 200 \mu\text{m}$ 、フィルムの

両面の平均孔径 A^1 、 A^2 が何れも $0.01 \sim 10 \mu\text{m}$ 、フィルムの両面の平均開孔率 C^1 、 C^2 が何れも48%以上であり、且つ一方の表面（例えば基板側表面）の平均孔径 A^1 と他方の表面（例えば空気側表面）の平均孔径 A^2 との比率 A^1/A^2 が $0.3 \sim 3$ 、一方の表面の平均開孔率 C^1 と他方の表面の平均開孔率 C^2 との比率 C^1/C^2 が $0.7 \sim 1.5$ である。

一方の表面の平均孔径 A^1 と他方の表面の平均孔径 A^2 との比率 A^1/A^2 、及び一方の表面の平均開孔率 C^1 と他方の表面の平均開孔率 C^2 との比率 C^1/C^2 は、好ましくは A^1/A^2 が $0.5 \sim 2$ であって C^1/C^2 が $0.75 \sim 1.4$ 、より好ましくは A^1/A^2 が $0.6 \sim 1.5$ であって C^1/C^2 が $0.8 \sim 1.3$ である。これらの比率が小さすぎる場合は、透過性能が劣ったり、機能性材料を十分に充填できない場合がある。また、大きすぎる場合には、分離特性に劣ったり、機能性材料の充填が不均一になるなどの不都合が発生する可能性がある。

多孔性フィルムの微小孔の径、空孔率、透気度、開孔率は、上記のように、用いる基板、水溶性ポリマーの種類や量、水の使用量、流延時の湿度、温度及び時間などを適宜選択することにより所望の値に調整することができる。

本発明の方法によれば、特に、平均孔径及び平均開孔率について、表面と内部との比率や基板側表面と空気側表面との比率が上記範囲内であるという特性を有する多孔性フィルムを容易に得ることができる。

実施例

以下に、実施例に基づいて本発明をより詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例により限定されるものではない。なお、表面張力の測定、及び得られたフィルムの評価は次のようにして行った。これらの結果を表1に示す。表1中、「Sa-Sb」は、フィルムを構成する高分子の表面張力Saと基板の表面張力Sbとの差を示している。また、「-」は、微小孔が不定形なため算出不能であ

ったことを示している。

表面張力

POLYMER HANDBOOK (THIRD EDITION, JOHN WILEY&SONS)、化学工学便覧 (改訂五版、丸善株式会社) に掲載されている値を使用した。この本に記載されていない物質については、ポリマー単体 (又はポリマーブレンド) の均一フィルムを作成し、J I S K 6 7 6 8 に準じて測定した。実施例中、後者の方法により測定した表面張力を示す場合には「: 測定値」と付記した。

透気度

Amicon社製のCorley's Densometerを用い、J I S P 8 1 1 7 に準じて測定した。但し、測定面積が標準の1/10の装置を使用したので、J I S P 8 1 1 7 の付属書1に準じて標準のガーレー値に換算して求めた。

Amicon社製のSTIRRED ULTRAFILTRATION CELLS MODELS 8200の平膜用濾過器を用いて評価した。透過面積は28.7 cm²であった。なお、評価の際に、透過側には濾紙をスペーサー代わりに配置し、透過側の抵抗をできるだけ排除した。圧力は0.5 kg/cm²で測定し換算した。測定温度は25℃である。

表面の平均孔径A

電子顕微鏡写真から、フィルム表面の任意の30点以上の孔についてその面積を測定し、まずその平均値を平均孔面積 S_{av} とした。次に、次式からその孔が真円であると仮定した時の孔径に換算し、その値を平均孔径とした。ここで π は円周率を表す。

$$\text{表面の平均孔径 } A = 2 \times (S_{av} / \pi)^{1/2}$$

内部の平均孔径B

まず、フィルムを液体窒素温度で破断してフィルム断面を露出させた。該方法によりフィルムが破断できない場合には、あらかじめフィルム

を水により湿潤にした状態で液体窒素温度で破断させてフィルム断面を露出させた。得られたフィルム断面を電子顕微鏡用サンプルとして、上述の表面の平均孔径の求め方と同様の方法を用いて平均孔径を求めた。

表面の最大孔径

- 5 フィルム表面の電子顕微鏡写真から、任意の $20 \times 20 \mu\text{m}$ の面積を 5箇所選び、その中に存在する孔を真円であると仮定したときの孔径に換算し、その中で最も大きくなるものを最大孔径とした。なお、換算には次式を使用した。ここで S_{max} は観察された孔のうちで最大面積を有するものの値である。 π は円周率を表す。

10
$$\text{孔径} = 2 \times (S_{\text{max}} / \pi)^{1/2}$$

内部の最大孔径

- まず、フィルムを液体窒素温度で破断してフィルム断面を露出させた。該方法によりフィルムが破断できない場合には、あらかじめフィルムを水により湿潤にした状態で液体窒素温度で破断させてフィルム断面を露出させた。得られたフィルム断面を電子顕微鏡用サンプルとして、上述の表面の最大孔径の求め方と同様の方法を用いて最大孔径を求めた。
- 15

表面の平均開孔率 C

- 表面の平均開孔率は、フィルム表面の電子顕微鏡写真から、任意の $20 \times 20 \mu\text{m}$ の面積を選び、その中に存在する孔の合計面積が全体に占める比率を算出した。この操作を任意の 5 箇所について実施し平均値を求めた。
- 20

内部の平均開孔率 D (= 空孔率)

- フィルムの内部の平均開孔率は次式より求めた。ここで V はフィルムの体積、 W はフィルムの重量、 ρ はフィルム素材の密度であり、ポリアミドイミドの密度は $1.45 (\text{g} / \text{cm}^3)$ 、ポリエーテルスルホンの密度は $1.37 (\text{g} / \text{cm}^3)$ 、後述の実施例 6 に用いたポリアミドイミドとポリエーテルスルホンとのブレンド品の密度は $1.43 (\text{g} / \text{cm}^3)$ とした。
- 25

内部の平均開孔率 D (%) = $100 - 100 \times W / (\rho \cdot V)$

なお、上記評価方法における平均孔径、最大孔径、及び平均開孔率は、電子顕微鏡写真の最も手前に見えている微小孔のみを対象として求められており、写真奥に見えている微小孔は対象外とした。

5 実施例 1

東洋紡績社製の商品名「バイロマックスHR 11NN」（アミドイミド系ポリマー、ポリマー単体の表面張力 42 mN/m ($= \text{dyn/cm}$) : 測定値、固形分濃度 15 重量%、溶剤 NMP、溶液粘度 $20 \text{ dPa} \cdot \text{s}$ / 25°C) を使用し、この溶液 100 重量部に対し、水溶性ポリマーとしてポリビニルピロリドン（分子量 5 万）を 30 重量部加えて製膜用の原液とした。この原液を 25°C とし、フィルムアプリーケーターを使用してテフロン（登録商標）製の基板上（表面張力 24 mN/m ($= \text{dyn/cm}$)）にキャストした。キャストは 30°C 、80% RH 雰囲気下で実施し、キャスト後速やかに湿度約 100%、温度 45°C の容器中に 4 分間保持した。その後、水中に浸漬して凝固させ、次いで乾燥することによって多孔性フィルムを得た。この操作ではキャスト時のフィルムアプリーケーターとテフロン（登録商標）基板とのギャップは $127 \mu\text{m}$ とし、得られたフィルムの厚みは約 $50 \mu\text{m}$ となった。

得られたフィルムの膜構造を観察したところ、キャスト時に基板と接触していたフィルム表面（フィルムの基板側表面）に存在する孔の平均孔径 A' は約 $0.9 \mu\text{m}$ 、最大孔径は $2.5 \mu\text{m}$ で平均開孔率 C' は約 65%、キャスト時に基板と接触していなかったフィルム表面（フィルムの空気側表面）に存在する孔の平均孔径 A'' は約 $1.1 \mu\text{m}$ 、最大孔径は $2.7 \mu\text{m}$ で平均開孔率 C'' は約 70%、フィルム内部はほぼ均質で、全域に亘って平均孔径 B 約 $1.0 \mu\text{m}$ 、最大孔径 $1.8 \mu\text{m}$ の連通性を持つ微小孔が存在していた。また、フィルムの内部の平均開孔率 D は 70% であった。透過性能を測定したところ、ガーレー透気度で 9.5 秒、純水透過速度で $9.8 \times 10^{-9} \text{ m} \cdot \text{s} \cdot \text{sec}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-1}$

[$= 60 \text{ リットル} / (\text{m}^2 \cdot \text{min} \cdot \text{atm at } 25^\circ\text{C})$] という優れた性能を示した。

実施例 2

実施例 1 において、キャスト用基板として、テフロン（登録商標）製基板の
5 代わりにポリプロピレン製の基板（表面張力 $29 \text{ mN/m} (= \text{dyn/cm})$ ）を用いた以外は、実施例 1 と同様の操作を行ってフィルムを得た。

得られたフィルムの膜構造を観察したところ、フィルムの基板側表面に存在
する孔の平均孔径 A^1 は約 $0.7 \mu\text{m}$ 、最大孔径は $1.8 \mu\text{m}$ で平均開孔率 C^1
は約 50% 、フィルムの空気側表面に存在する孔の平均孔径 A^2 は約 $1.0 \mu\text{m}$
10 m 、最大孔径は $2.5 \mu\text{m}$ で平均開孔率 C^2 は約 70% 、フィルム内部はほぼ
均質であり全域に亘って平均孔径 B 約 $1.0 \mu\text{m}$ 、最大孔径 $2.0 \mu\text{m}$ の連通
性を持つ微小孔が存在していた。また、フィルムの内部の平均開孔率 D は約 70%
であった。透過性能を測定したところ、ガーレー透気度で 10.0 秒 、純
水透過速度で $9.0 \times 10^{-9} \text{ m} \cdot \text{s} \cdot \text{sec}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-1} [= 55 \text{ リットル} / (\text{m}^2$
15 $\cdot \text{min} \cdot \text{atm at } 25^\circ\text{C})]$ という優れた性能を示した。

実施例 3

実施例 1 において、キャスト用基板として、テフロン（登録商標）製基板の
代わりに帝人デュポン社製 PET シート（S タイプ、表面張力 $39 \text{ mN/m} (= \text{dyn/cm})$: 測定値）を用いた以外は、実施例 1 と同様の操作を行って
20 フィルムを得た。

得られたフィルムの膜構造を観察したところ、フィルムの基板側表面に存在
する孔の平均孔径 A^1 は約 $0.9 \mu\text{m}$ 、最大孔径は $2.5 \mu\text{m}$ で平均開孔率 C^1
は約 70% 、フィルムの空気側表面に存在する孔の平均孔径 A^2 は約 $1.0 \mu\text{m}$
 m 、最大孔径は $2.7 \mu\text{m}$ で平均開孔率 C^2 は約 70% 、フィルム内部はほぼ
25 均質であり全域に亘って平均孔径 B 約 $1.0 \mu\text{m}$ 、最大孔径 $2.0 \mu\text{m}$ の連通
性を持つ微小孔が存在していた。また、フィルム内部の平均開孔率 D は約 70

%であった。透過性能を測定したところ、ガーレー透気度で10.0秒、純水透過速度で $9.0 \times 10^{-9} \text{ m} \cdot \text{s} \cdot \text{e} \cdot \text{c}^{-1} \cdot \text{P} \cdot \text{a}^{-1}$ [=55リットル/($\text{m}^2 \cdot \text{min} \cdot \text{atm}$ at 25°C)] という優れた性能を示した。

実施例 4

5 実施例 2 において、製膜用の原液として、ポリエーテルスルホン（住友化学社製、商品名「5200P」；表面張力46mN/m (=dyn/cm)：測定値) 15重量部に、ポリビニルピロリドン（分子量36万）10重量部、及びNMP 75重量部を加えたものを用いた以外は、実施例 2 と同様の操作を行ってフィルムを得た。

10 得られたフィルムの膜構造を観察したところ、フィルムの基板側表面に存在する孔の平均孔径A'は約1.3 μm 、最大孔径は2.5 μm で平均開孔率C'は約65%、フィルムの空気側表面に存在する孔の平均孔径A''は約0.8 μm で、最大孔径は1.7 μm で平均開孔率C''は約50%、フィルム内部はほぼ均質であり全域に亘って平均孔径B約2.0 μm 、最大孔径3.0 μm の連
15 通性を持つ微小孔が存在していた。また、フィルム内部の平均開孔率Dは約70%であった。透過性能を測定したところ、ガーレー透気度で29秒、純水透過速度で $3.3 \times 10^{-9} \text{ m} \cdot \text{s} \cdot \text{e} \cdot \text{c}^{-1} \cdot \text{P} \cdot \text{a}^{-1}$ [=20リットル/($\text{m}^2 \cdot \text{min} \cdot \text{atm}$ at 25°C)] という優れた性能を示した。

実施例 5

20 実施例 4 において、キャスト用基板として、ポリプロピレン製基板の代わりに帝人デュポン社製PETシート（Sタイプ、表面張力39mN/m (=dyn/cm)：測定値）を用いた以外は、実施例 4 と同様の操作を行ってフィルムを得た。

25 得られたフィルムの膜構造を観察したところ、フィルムの基板側表面に存在する孔の平均孔径A'は約2.3 μm 、最大孔径は3.6 μm で平均開孔率C'は約65%、フィルムの空気側表面に存在する孔の平均孔径A''は約0.8 μm

m、最大孔径 $1.7\mu\text{m}$ で平均開孔率 C^2 は約50%、フィルム内部はほぼ均質であり全域に亘って平均孔径 B 約 $2.0\mu\text{m}$ 、最大孔径 $5.1\mu\text{m}$ の連通性を持つ微小孔が存在していた。また、フィルム内部の平均開孔率 D は約70%であった。透過性能を測定したところ、ガーレー透気度で27秒、純水透過性能で $3.9 \times 10^{-9} \text{m} \cdot \text{s} \cdot \text{e} \cdot \text{c}^{-1} \cdot \text{P} \cdot \text{a}^{-1}$ [=24リットル/($\text{m}^2 \cdot \text{min} \cdot \text{atm}$ at 25°C)] という優れた性能を示した。

実施例6

ポリアミドイミド（東洋紡績社製、商品名「バイロマックスHR11NN」；表面張力 42mN/m (= dyn/cm) : 測定値、固形分濃度15重量%、溶剤NMP、溶液粘度 $20 \text{dPa} \cdot \text{s}$ / 25°C) 100重量部に、ポリビニルピロリドン（分子量5万）25重量部を加えたものをA液とした。ポリエーテルスルホン（住友化学社製、商品名「5200P」；表面張力 46mN/m (= dyn/cm) : 測定値) 15重量部にNMP 85重量部を加えて得られた混合液100重量部に、ポリビニルピロリドン（分子量5万）25重量部を加えたものをB液とした。

実施例2において、製膜用の原液として、ポリアミドイミドとポリエーテルスルホン（A液：B液=3：1（重量比）；ポリアミドイミド：ポリエーテルスルホン=3：1（重量比））との混合液（ブレンドポリマーの表面張力 45mN/m (= dyn/cm) : 測定値）を用いた以外は、実施例2と同様の操作を行ってフィルムを得た。

得られたフィルムの膜構造を観察したところ、フィルムの基板側表面に存在する孔の平均孔径 A^1 は約 $0.9\mu\text{m}$ 、最大孔径は $1.8\mu\text{m}$ で平均開孔率 C^1 は約70%、フィルムの空気側表面に存在する孔の平均孔径 A^2 は約 $2.0\mu\text{m}$ で、最大孔径は $4.4\mu\text{m}$ で平均開孔率 C^2 は約70%、フィルム内部はほぼ均質であり全域に亘って平均孔径 B 約 $2.0\mu\text{m}$ 、最大孔径 $3.0\mu\text{m}$ の連通性を持つ微小孔が存在していた。また、フィルム内部の平均開孔率 D は約7

0%であった。透過性能を測定したところ、ガーレー透気度で9.3秒、純水透過速度で $1.1 \times 10^{-8} \text{ m} \cdot \text{s} \cdot \text{e} \cdot \text{c}^{-1} \cdot \text{P} \cdot \text{a}^{-1}$ [=65リットル/($\text{m}^2 \cdot \text{min} \cdot \text{atm}$ at 25°C)] という優れた性能を示した。

比較例 1

- 5 実施例 1 において、キャスト用基板として、テフロン（登録商標）製基板の代わりにガラス製基板（表面張力 100 mN/m (=dyn/cm)) を用いた以外は、実施例 1 と同様の操作を行ってフィルムを得た。

- 得られたフィルムの膜構造を観察したところ、フィルムの基板側表面に存在する孔の平均孔径 A^1 は約 $0.3 \mu\text{m}$ 、最大孔径は $0.6 \mu\text{m}$ で平均開孔率 C^1 は約40%、フィルムの空気側表面に存在する孔の平均孔径 A^2 は約 $1.0 \mu\text{m}$ 、最大孔径は $2.5 \mu\text{m}$ で平均開孔率 C^2 は約70%、フィルム内部はほぼ均質であり全域に亘って平均孔径 B 約 $1.0 \mu\text{m}$ 、最大孔径 $2.0 \mu\text{m}$ の連通性を持つ微小孔が存在していた。また、フィルム内部の平均開孔率 D は約70%であった。以上より、フィルムの基板側表面に存在する微小孔は、フィルム
- 10 15 の空気側表面及び内部に存在する微小孔と比較して小さく、且つ開孔率が低く、フィルム全体としての均質性に欠けていた。

比較例 2

- 実施例 1 において、キャスト用基板として、テフロン（登録商標）製基板の代わりにアルミニウム製基板（表面張力 914 mN/m (=dyn/cm)) を用いた以外は、実施例 1 と同様の操作を行ってフィルムを得た。
- 20

- 得られたフィルムの膜構造を観察したところ、フィルムの基板側表面に存在する孔は平均孔径 A^1 を算出するのは困難であるほど不定形であった。また、その平均開孔率 C^1 は10%以下と推定された。フィルムの空気側表面に存在する孔の平均孔径 A^2 は約 $1.3 \mu\text{m}$ 、最大孔径は $2.7 \mu\text{m}$ で平均開孔率 C^2 は約70%、フィルム内部はほぼ均質であり全域に亘って平均孔径 B 約 $1.2 \mu\text{m}$ 、最大孔径 $2.2 \mu\text{m}$ の連通性を持つ微小孔が存在していた。また、フィ
- 25

フィルム内部の平均開孔率Dは約70%であった。以上より、フィルムの空気側表面及び内部と比較して、フィルムの基板側表面は開孔率が低く、且つ特異な様相を呈しており、フィルム全体としての均質性に欠けていた。

比較例 3

- 5 実施例4において、キャスト用基板としてガラス製基板（表面張力100 mN/m (= dyn/cm)）を用いた以外は、実施例4と同様の操作を行ってフィルムを得た。

- 得られたフィルムの膜構造を観察したところ、フィルムの基板側表面に存在する孔の平均孔径A'は約1.2 μm、最大孔径は2.0 μmで平均開孔率C'は10%以下、フィルムの空気側表面に存在する孔の平均孔径A²は約0.8 μm、最大孔径は1.9 μmで平均開孔率C²は約50%、フィルム内部は全域に亘って平均孔径B約2.0 μm、最大孔径3.5 μmの連通性を持つ微小孔が存在していた。また、フィルム内部の平均開孔率Dは約70%であった。以上より、フィルムの基板側表面は、開孔率が低く、フィルム全体としての均質性に欠けていた。
- 10 15

比較例 4

実施例4において、キャスト用基板として、テフロン（登録商標）製基板の代わりにアルミニウム製基板（表面張力914 mN/m (= dyn/cm)）を用いた以外は、実施例4と同様の操作を行ってフィルムを得た。

- 20 得られたフィルムの膜構造を観察したところ、フィルムの基板側表面に存在する孔は平均孔径A'を算出するのは困難であるほど不定形であった。また、その平均開孔率C'は10%以下と推定された。フィルムの空気側表面に存在する孔の平均孔径A²は約0.9 μm、最大孔径は2.1 μmで平均開孔率C²は約50%、フィルム内部は全域に亘って平均孔径B約2.2 μm、最大孔径3.6 μmの連通性を持つ微小孔が存在していた。また、フィルム内部の平均開孔率Dは約70%であった。以上より、フィルムの空気側表面及び内部と比
- 25

較して、フィルムの基板側表面は開孔率が低く、且つ特異な様相を呈しており、フィルム全体としての均質性に欠けていた。

5

10

15

20

25

表 1

	Sa-Sb [dyn/cm]	基板側表面				空気側表面				内部			表面/内部				基板側/空気側	
		最大孔径		平均開孔率	平均孔径	最大孔径		平均開孔率	平均孔径	最大孔径	平均開孔率	平均孔径	平均開孔率の比		平均開孔率の比	平均孔径の比	$\frac{C'}{C}$	
		A'	A'	C'	A''	C''	B	$\frac{A'}{B}$	$\frac{C'}{D}$				$\frac{A'}{A'}$	$\frac{C'}{C'}$				
																		基板側
				[μm]	[μm]	[%]	[μm]	[μm]	[%]	[μm]	[μm]	[%]						
実施例	1	18	0.9	2.5	65	1.1	2.7	70	1.0	1.8	70	0.9	1.1	0.93	1.0	0.82	0.93	
	2	13	0.7	1.8	50	1.0	2.5	70	1.0	2.0	70	0.7	1.0	0.71	1.0	0.70	0.71	
	3	3	0.9	2.5	70	1.0	2.7	70	1.0	2.0	70	0.9	1.0	1.0	1.0	0.90	1.0	
	4	17	1.3	2.5	65	0.8	1.7	50	2.0	3.0	70	0.65	0.4	0.93	0.71	1.63	1.3	
	5	7	2.3	3.6	65	0.8	1.7	50	2.0	5.1	70	1.15	0.4	0.93	0.71	2.88	1.3	
	6	16	0.9	1.8	70	2.0	4.4	70	2.0	3.0	70	0.45	1.0	1.0	1.0	0.45	1.0	
比較例	1	- 58	0.3	0.6	40	1.0	2.5	70	1.0	2.0	70	0.3	1.0	0.57	1.0	0.3	0.57	
	2	-872	-	-	<10	1.3	2.7	70	1.2	2.2	70	-	1.1	<0.14	1.0	-	-	
	3	- 54	1.2	2.0	<10	0.8	1.9	50	2.0	3.5	70	0.6	0.4	<0.14	0.71	1.5	-	
	4	-868	-	-	<10	0.9	2.1	50	2.2	3.6	70	-	0.41	<0.14	0.71	-	-	

産業上の利用可能性

本発明の多孔性フィルムは、精密濾過、分離濃縮等の膜分離技術に利用できるほか、その空孔を機能性材料で充填することにより、電池用セパレータ、電解コンデンサー、回路用基板等、広範囲な基板材料として利用できる。

5

10

15

20

25

請 求 の 範 囲

1. 高分子溶液を基板上へフィルム状に流延し、相転換法により多孔性フィルムを製造する方法であって、該多孔性フィルムを構成する高分子の表面張力
5 S_a [mN/m] と基板の表面張力 S_b [mN/m] との差 ($S_a - S_b$) が
-10以上となる高分子及び基板を用いる多孔性フィルムの製造方法。

2. 多孔性フィルムを構成する素材となる高分子成分8~25重量%、水溶性ポリマー10~50重量%、水0~10重量%、水溶性極性溶媒30~82重量%からなる混合溶液を高分子溶液として基板上へフィルム状に流延したの
10 ち凝固液に導き、相転換させて多孔性フィルムを得る請求の範囲第1項記載の
多孔性フィルムの製造方法。

3. 高分子溶液をフィルム状に流延する際に、該フィルムを相対湿度70~
100%、温度15~90℃からなる雰囲気下に0.2~15分間保持した後
、高分子成分の非溶剤からなる凝固液に導く工程を含む請求の範囲第1項又は
15 第2項記載の多孔性フィルムの製造方法。

4. 連通性を有する微小孔が多数存在する多孔性フィルムであって、該フィ
ルムの厚みが5~200 μ mであり、フィルムの両表面について、表面の平均
孔径が0.01~10 μ m、表面の平均孔径Aと内部の平均孔径Bとの比率A
/Bが0.3~3、且つ表面の平均開孔率Cと内部の平均開孔率Dとの比率C
20 /Dが0.7~1.5であることを特徴とする多孔性フィルム。

5. 連通性を有する微小孔が多数存在する多孔性フィルムであって、該フィ
ルムの厚みが5~200 μ m、フィルムの両面の平均孔径A¹、A²が何れも0
.01~10 μ m、フィルムの両面の平均開孔率C¹、C²が何れも48%以上
であり、且つ一方の表面の平均孔径A¹と他方の表面の平均孔径A²との比率A
25 ¹/A²が0.3~3、一方の表面の平均開孔率C¹と他方の表面の平均開孔率
C²との比率C¹/C²が0.7~1.5であることを特徴とする多孔性フィル

△。

5

10

15

20

25



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/10426

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ B29C41/12, 41/24, 41/38, C08J9/28

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ B29C41/12, 41/24, 41/38, C08J9/28, H01M2/16

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho 1926-1996 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2003
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2003 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2003

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	WO 01/19906 A1 (Teijin Ltd.), 22 March, 2001 (22.03.01), Claims; page 8, line 20 to page 9, line 16; page 9, lines 17 to 22; example 1 & EP 1233036 A1	1, 2, 4, 5 3
X	JP 9-208736 A (Sumitomo Chemical Co., Ltd.), 12 August, 1997 (12.08.97), Claims; Par. Nos. [0007], [0044] & US 5856426 A & EP 757071 A3	1, 4, 5
Y X	JP 2002-37905 A (Nitto Denko Corp.), 06 February, 2002 (06.02.02), Par. Nos. [0015], [0026], [0027] (Family: none).	1-3 4, 5

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"E" earlier document but published on or after the international filing date
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
18 November, 2003 (18.11.03)

Date of mailing of the international search report
02 December, 2003 (02.12.03)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/10426

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y X	JP 2002-86476 A (Ube Industries, Ltd.), 26 March, 2002 (26.03.02), Claims (Family: none)	1-3 4, 5
Y	JP 64-82909 A (Nitto Denko Corp.), 28 March, 1989 (28.03.89), Page 3, upper right column, lines 17 to 20 (Family: none)	1-3
X	JP 2000-260413 A (Nitto Denko Corp.), 22 September, 2000 (22.09.00), Par. Nos. [0005] to [0013] (Family: none)	4, 5
X	JP 2-43911 A (Mitsubishi Rayon Co., Ltd.), 14 February, 1990 (14.02.90), Claims (Family: none)	4, 5
E, X	JP 2003-313356 A (Daicel Chemical Industries, Ltd.), 06 November, 2003 (06.11.03), Full text (Family: none)	4, 5
A	JP 2002-120247 A (Teijin Ltd.), 23 April, 2002 (23.04.02), Full text (Family: none)	1
P, X	JP 2003-26849 A (Ube Industries, Ltd.), 29 January, 2003 (29.01.03), Claims; Par. No. [0007] (Family: none)	4, 5
X	JP 9-169867 A (Asahi Chemical Industry Co., Ltd.), 30 June, 1997 (30.06.97), Claims (Family: none)	4, 5
X	JP 5-148383 A (Mitsubishi Rayon Co., Ltd.), 15 June, 1993 (15.06.93), Examples 12 to 19 (Family: none)	4, 5

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl. B29C41/12, 41/24, 41/38, C08J9/28

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl. B29C41/12, 41/24, 41/38, C08J9/28, H01M2/16

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926-1996年

日本国公開実用新案公報 1971-2003年

日本国登録実用新案公報 1994-2003年

日本国実用新案登録公報 1996-2003年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	WO 01/19906 A1 (帝人株式会社) 2001.03.22 請求の範囲、8頁20行~9頁16行、9頁17~22行、実施	1, 2, 4, 5
Y	例1 & EP 1233036 A1	3
X	JP 9-208736 A (住友化学工業株式会社) 1997.08.12、請求の範囲、【0007】、【0044】 & US 5856426 A & EP 757071 A3	1, 4, 5

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

18.11.03

国際調査報告の発送日

02.12.03

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

大島 祥吾



4F

8710

電話番号 03-3581-1101 内線 3430

C (続き) . 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	J P 2002-37905 A (日東電工株式会社) 2002.02.06、【0015】 【0026】 【0027】	1-3
X	(ファミリーなし)	4, 5
Y	J P 2002-86476 A (宇部興産株式会社) 2002.03.26、請求の範囲 (ファミリーなし)	1-3
X		4, 5
Y	J P 64-82909 A (日東電工株式会社) 1989.03.28、3頁右上欄17~20行 (ファミリーなし)	1-3
X	J P 2000-260413 A (日東電工株式会社) 2000.09.22、【0005】~【0013】 (ファミリーなし)	4, 5
X	J P 2-43911 A (三菱レイヨン株式会社) 1990.02.14、請求の範囲 (ファミリーなし)	4, 5
E. X	J P 2003-313356 A (ダイセル化学工業株式会社) 2003.11.06 文献全体 (ファミリーなし)	4, 5
A	J P 2002-120247 A (帝人株式会社) 2002.04.23、文献全体 (ファミリーなし)	1
P. X	J P 2003-26849 A (宇部興産株式会社) 2003.01.29、請求の範囲、【0007】 (ファミリーなし)	4, 5
X	J P 9-169867 A (旭化成工業株式会社) 1997.06.30、請求の範囲 (ファミリーなし)	4, 5
X	J P 5-148383 A (三菱レイヨン株式会社) 1993.06.15、実施例12~19 (ファミリーなし)	4, 5